Zur Kenntnis innerer Metallkomplexsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt von

Oskar Bauer

aus Kempten im Allgäu.

Halle-Saale

Ostdeutsche Druckerei und Verlagsanstalt, Inhaber Otto Jung

1930

Berichterstatter:
Herr Prof. Dr. P. Pfeiffer, Bonn.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Pfeiffer, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, für sein lebhaftes Interesse und sein gütiges Wohlwollen, das er mir und meiner Arbeit stets zuteil werden ließ, an dieser Stelle herzlich zu danken.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom W.-S. 1927/28 bis S.-S. 1929 am Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Inhaltsverzeichnis.

A. Allgemeiner Teil 7

B. Experimenteller Teil 15

I. Salze des Nitrosophenylhydroxylamins 15

a) Darstellung des Ausgangsmaterials 15

b) Darstellung und Eigenschaften der Salze 16

1. Calciumsalz 16

2. Strontiumsalz 17

3. Magnesiumsalz 18

4. Zinksalz 20

5. Cadmiumsalz 21

II. Salze des m-Methoxy-o-oxybenzaldehyds und des m-Methoxy-o-oxybenzaldehyd-imins (des o-Vanillins und o-Vanillin-imins) 22

a) Ausgangsmaterial 22

b) Darstellung und Eigenschaften der Salze 22

1. Calciumsalz 22

2. Magnesiumsalz 24

3. Zinksalz 25

4. Kupfersalz 28

5. Nickelsalz 30

III. Salze des p-Methoxy-o-oxyacetophenons und des p-Methoxy-o-oxyacetophenon-imins (des Päonols und Päonolimins) 31

a) Darstellung des Päonols 31

b) Darstellung und Eigenschaften der Salze 32

1. Kupfersalz 32

a) Golthers Körper 32

b) Stickstoffreies Päonolkupfer 33

c) Versuche zur Darstellung des Päonolimin-kupfers 33

2. Nickelsalz 34

a) Päonolimin-nickel 34

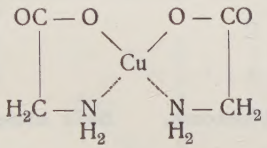
b) Stickstoffreies Päonolnickel 37

3. Zinksalz 39

IV. Salze des Salizylaldehyds und Salizylaldehydimins . . 39
1. Calciumsalz 39
2. Magnesiumsalz 40
3. Zinksalze 41
a) Moniminsalz 41
b) Diiminsalz 42
4. Kupfersalz 44
5. Nickelsalz 46
V. Salze des p-Oxybenzaldehyds 48
a) Ausgangsmaterial 48
b) Darstellung und Eigenschaften der Salze 48
1. Calciumsalz 48
2. Magnesiumsalz 49
3. Versuche zur Darstellung des Ni-, Cu- und Zn-Salzes 50
VI. Versuche zur Darstellung eines Zinksalzes von Benzilmonoxim und α-Benzildioxim 51

Allgemeiner Teil.

Unter inneren Metallkomplexsalzen versteht man salzartige Verbindungen, bei denen das Metallatom per Haupt- und per Nebenvalenz an einen organischen Rest gebunden ist. Ein charakteristisches Beispiel dieser Art ist das Glykokoll-Kupfer, dem nach Heinrich Ley[1]) die Formel:



zukommt. Das Kupferatom ist hier fest im Molekül verankert, so daß es in der wässerigen Lösung des Salzes nur in Spuren als Ion auftritt. Daher gibt auch die wässerige Lösung des Kupferglykokolls — im Gegensatz zu der des Kupferazetats — mit wässerigem Alkali keinen Niederschlag von Kupferhydroxyd; das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds wird nicht erreicht.

Die inneren Komplexsalze zeichnen sich häufig durch relativ große Schwerlöslichkeit in Wasser aus, so daß sie eine große Rolle in der analytischen Chemie spielen. Auch besitzen sie vielfach eine abnorme Farbe, die von der Farbe der gewöhnlichen Salze des betreffenden Metalles stark abweicht. Erinnert sei hier an die scharlachrote Farbe des analytisch so wichtigen Dimethylglyoxim-nickels, die in krassem Gegensatz zu der grünen Farbe der normalen Nickelsalze steht.

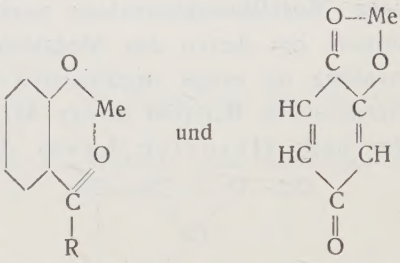
Eine besonders große Neigung zur Bildung innerer Komplexsalze besteht dann, wenn die Möglichkeit zur Bildung

---

[1]) H. Ley, Z. f. Elektroch., **10**, S. 954 (1904).

fünf- und sechsgliedriger heterocyclischer Nebenvalenzringe gegeben ist. Das trifft z. B. bei den inneren Komplexsalzen der α- und β-Aminosäuren und zahlreicher anderer Verbindungen zu.

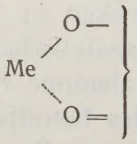
Besonders wichtige innere Komplexsalze sind die Metallverbindungen der o-Oxyketone und der α-Oxychinone, zu denen auch die meisten Farblacke gehören. Sie gehorchen den allgemeinen Formeln:



Salz eines o-Oxyketons. **Salz eines α-Oxychinons.**

enthalten also einen Nebenvalenz-6- bzw. Nebenvalenz-5-Ring.

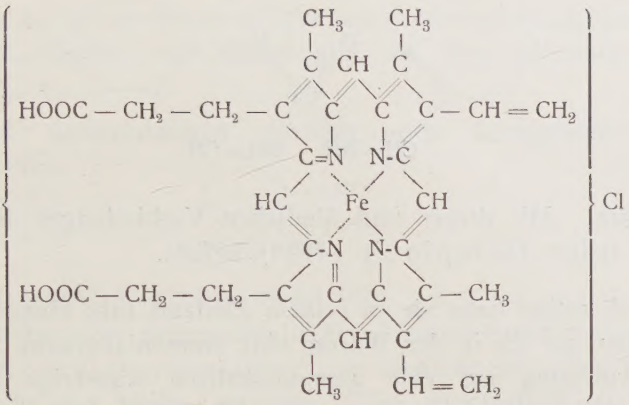
Typisch für diese Verbindungen ist die beiderseitige Bindung des Metallatoms an Sauerstoff. Eins der beiden Sauerstoffatome gehört einer ursprünglichen Hydroxylgruppe, das andere einem Carbonylrest an, so daß wir das allgemeine Konstitutionsschema folgendermaßen schreiben können:



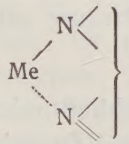
Weitere wichtige innere Komplexsalze sind die Metallverbindungen der Porphyrine, zu denen auch das Hämin gehört. Nach William Küster[1]) und Hans Fischer[2]) kommt diesem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:

---

[1]) W. Küster, Z. f. physiol. Ch., 82, S. 469 (1912).
[2]) H. Fischer, A. 468, S. 106 (1929).

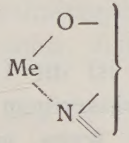


die sich auf das allgemeine Schema



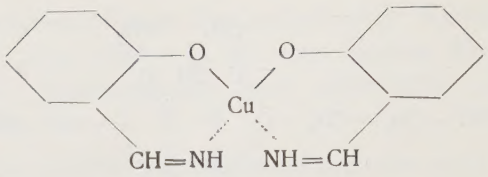
zurückführen läßt, dessen nahe Verwandtschaft mit dem der Metallverbindungen der o-Oxyketone und α-Oxychinone ohne weiteres in die Augen fällt.

Es mußte nun von besonderem Interesse sein, Verbindungen kennen zu lernen, die dem Übergangstypus:



entsprechen. Daß solche bereits existieren, zeigte die Lektüre der älteren Literatur. In einer fast vergessenen Arbeit von Ettling[1]) aus dem Jahre 1840 ist unter anderem das Salizylimid-kupfer beschrieben, eine schön grün gefärbte Verbindung, der nach unseren heutigen Anschauungen die innere Komplexsalzformel:

[1]) Ettling, A. 35, S. 254 (1840).



zukommt. Mit dieser und ähnlichen Verbindungen hat sich dann später Delépine[1]) (1899) befaßt.

Ich selbst habe sie in reinem Zustand (als Monohydrat) erhalten, als ich in der Wärme eine ammoniakalische Salizylaldehydlösung auf eine ammoniakalisch wässerige Lösung von Kupfersulfat einwirken ließ. Die Verbindung kann aus Pyridin umkristallisiert werden; auch läßt sie sich — allerdings mit einem geringen Verlust an Stickstoff — aus einer Lösung in verdünnter Salzsäure mit wässerigem Ammoniak wieder ausfällen.

Diesem Kupfersalz schließt sich ein entsprechend konstituiertes Nickelsalz an. Zu seiner Darstellung vereinigt man die ammoniakalischen Lösungen von Salizylaldehyd und Nickelazetat miteinander. Aus Pyridin umkristallisiert bildet das Nickelsalz des Salizylaldehydimins schöne, goldglänzende, rote Nädelchen, die ½ Molekül Pyridin enthalten, welches beim Erhitzen entweicht.

Das gelblich gefärbte Zinksalz der Reihe läßt sich ebenfalls leicht erhalten.

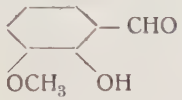
Besonders interessant ist die Leichtigkeit, mit der sich aus Salizylaldehyd und wässerigem Ammoniak immer dann Salizylaldehydimin bildet, wenn mit dieser Reaktion die Entstehung von Salzen verknüpft ist, die zu den inneren Komplexsalzen zu rechnen sind. Liegt keine große Tendenz zur Bildung innerer Komplexsalze vor, so entstehen aus den ammoniakalischen Lösungen des Salizylaldehyds und der Metallsalze die Salze des unveränderten Salizylaldehyds. Das ist z. B. beim Calcium und Magnesium der Fall.

---

[1]) Delépine, Bl. (3) 21, S. 943 (1899).

Daß p-Oxybenzaldehyd keine inneren Komplexsalze mit Zink, Kupfer und Nickel gibt, ist ohne weiteres verständlich.

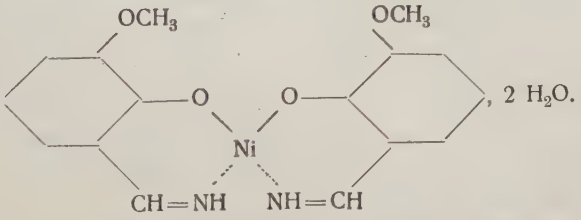
Dem Salizylaldehyd schließt sich weitgehend das o-Vanillin:



an; hier wurde folgendes beobachtet:

Gibt man die ammoniakalischen Lösungen von o-Vanillin und Chlorcalcium zusammen, so entsteht das reine Calciumsalz der Reihe, welches völlig stickstoffrei ist, sich also vom o-Vanillin selbst ableitet. Führt man einen analogen Versuch mit Zinkazetat durch, so erhält man ein Zinksalz des o-Vanillins, in welchem ein Teil des Carbonylsauerstoffs durch NH ausgetauscht ist. Es gelang aber nicht, einen quantitativen Ersatz zu erreichen. Günstiger liegen die Verhältnisse bei Anwendung von Kupfersulfat. Es läßt sich eine in grünen Nädelchen kristallisierende Kupferverbindung isolieren, welche im wesentlichen das innerkomplexe Kupfersalz des o-Vanillin-imins ist; doch bleibt der gefundene Stickstoffgehalt hinter dem berechneten um etwa 1% zurück.

Quantitativ aber verläuft die Iminbildung bei Anwendung von Nickelazetat. Durch Vereinigung der ammoniakalischen Lösungen von o-Vanillin und Nickelazetat entsteht glatt das aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln kristallisierende Nickelsalz des o-Vanillin-imins, dem die Formel:



zukommt; ein Molekül Wasser des Salzes läßt sich beim Erhitzen leicht entfernen.

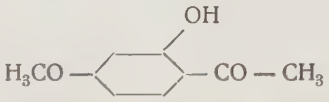
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Iminbildung des o-Vanillins wesentlich von dem angewandten Metallion

abhängt. Ordnen wir die Metalle nach zunehmendem Einfluß auf die Iminbildung, so erhalten wir die folgende Reihe:

$$Ca < Zn < Cu < Ni.$$

Es wurde auch versucht ein Magnesiumsalz des o-Vanillin-imins darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Das Magnesiumsalz des o-Vanillins selbst wurde durch Behandeln einer Aufschlämmung von Magnesiumoxyd in heißem Wasser mit einem Überschuß einer Lösung von o-Vanillin in Alkohol erhalten. Das dem Salz beigemengte freie o-Vanillin wurde durch Ausziehen mit Äther entfernt.

Ein besonders schönes Resultat ergab die Untersuchung des Päonols:



Mit den inneren Komplexsalzen dieses Ketons hatte sich schon S. Golther[1]) befaßt, doch konnten seine Resultate wesentlich erweitert werden.

Golther erhielt eine grüngefärbte Kupferverbindung des Päonols, als er eine alkoholische Lösung von Päonol mit einer wässerig-ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat versetzte. Die Wiederholung des Versuches zeigte, daß das so dargestellte Salz stets 2—3% Stickstoff enthält. Den Stickstoffgehalt auf den für ein Päonoliminkupfer berechneten Wert zu bringen, gelang nicht. Dagegen konnte ein völlig stickstoffreies Kupfersalz isoliert werden, als die alkoholische Lösung von Päonol mit einer wässerigen Lösung von Kupferazetat zur Reaktion gebracht wurde.

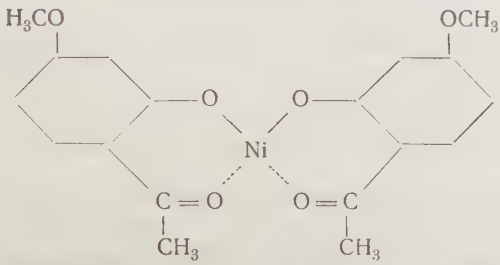
Das reine Kupfersalz bildet schön grüne Kristalle, die wasserfrei sind; es verbindet sich mit Anilin im Molekularverhältnis 1 : 1,5.

Recht übersichtlich verläuft die Reaktion des Päonols mit Nickelsalzen.

---

[1]) S. Golther, Dissertation, Bonn 1925.

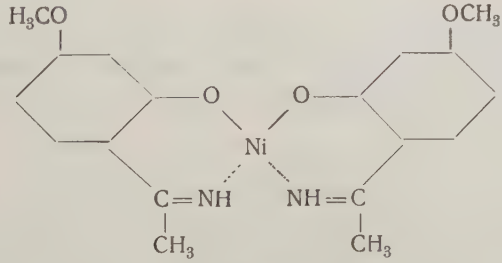
Behandelt man eine alkoholische Lösung von Päonol mit einer ammoniakalischen Lösung von Nickelsulfat und vermeidet dabei einen zu großen Überschuß an Ammoniak (Einzelheiten siehe im experimentellen Teil), so bildet sich ein grünes, innerkomplexes Nickelsalz, das völlig stickstoffrei ist, und der folgenden Formel entspricht:



grünes Salz.

Dieses Nickelsalz hat die Fähigkeit 2 Moleküle Pyridin und auch 2 Moleküle Anilin anzulagern. Es entstehen so die beiden Verbindungen: $(C_9H_9O_3)_2Ni$, $2\,C_5H_5N$ und $(C_9H_9O_3)_2Ni$, $2\,C_6H_5NH_2$, die wie der Grundkörper selbst grün gefärbt sind. Ammoniak wird von der grünen Nickelverbindung nicht aufgenommen; auch ändert sich die Farbe des Salzes beim Überleiten von Ammoniak nicht.

Geschieht die Einwirkung von Nickelsulfat auf Päonol bei Gegenwart eines großen Überschusses an Ammoniak, so entsteht ein schön ziegelrot gefärbtes Nickelsalz, welches sich als die Nickelverbindung des Päonolimins erwiesen hat, entsprechend der Formel:



rotes Salz.

Dieses rote Salz vereinigt sich, im Gegensatz zu der grünen Verbindung, nicht mit Pyridin; es kristallisiert aus einer Lösung in Pyridin wieder unverändert in Form schöner roter Kriställchen aus. Auch Anilin gibt kein Additionsprodukt mit dem roten Nickelsalz, wiederum im Gegensatz zum Verhalten der grünen Nickelverbindung. Gegen Ammoniak ist das rote Nickelsalz ebenfalls indifferent.

Das grüne und das rote Nickelsalz unterscheiden sich also, abgesehen von der empirischen Zusammensetzung, ganz wesentlich dadurch, daß das erstere einen größeren Betrag an freier Affinität zur Verfügung hat als das letztere.

Interessant ist auch das Verhalten des roten Nickelsalzes gegen 70%ige wässerige Überchlorsäure. Es geht mit $HClO_4$ in ein grünstichig weißes Perchlorat über, dem nach der Analyse die Formel:

$$(C_9H_{10}O_2N)_2Ni,\ 4\ HClO_4,\ 2\ H_2O$$

zukommt. Wie dieses Perchlorat konstituiert ist, läßt sich noch nicht sagen. Jedenfalls zeigt seine Existenz, daß das rote Päonolimin-Nickel recht stabil gegen Säuren ist. Das grüne Nickelsalz des Päonols selbst wird im Gegensatz dazu von wäßriger Überchlorsäure weitgehend zersetzt.

Im Verlaufe der Durchführung der vorliegenden Arbeit wurden auch einige Salze des Nitrosophenylhydroxylamins

dargestellt, und zwar das Calcium-, Strontium-, Magnesium- und Zink-Salz. Ausgesprochene Komplexeigenschaften ließen sich bei diesen Salzen nicht nachweisen.

Experimenteller Teil.

Salze des Nitrosophenylhydroxylamins.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1. Amylnitrit.

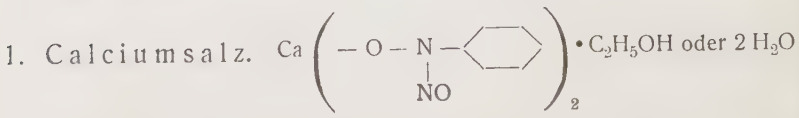
Zur Darstellung des Amylnitrits wurden nitrose Gase (erhalten aus Stärke und Salpetersäure) in 40 g Amylalkohol eingeleitet. Der Alkohol befand sich in einem Rundkolben, der im siedenden Wasserbade auf möglichst 100 Grad erhitzt wurde und mit absteigendem Kühler verbunden war. Die obere Schicht des Destillates wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert.

2. Nitrosophenylhydroxylamin-kalium.

Eine konzentrierte, absolut alkoholische Lösung von 0,8 g Phenyhydroxylamin (frisch dargestellt und aus Benzol umkristallisiert) wurde mit einer gesättigten Kaliumäthylatlösung versetzt, die aus gepulvertem Kali und absolutem Alkohol dargestellt war. Unter Außenkühlung des Gefäßes mit fließendem Wasser wurden etwa 3 ccm Amylnitrit zugegeben. Es schieden sich Blättchen ab, die nach wenigen Minuten abgesaugt wurden. — Ausbeute 0,8 g Rohprodukt.

Das so erhaltene Nitrosophenylhydroxylamin-kalium wurde nur zu Vorversuchen verwandt. Die einzelnen Salze wurden mit dem von der Firma Merck gelieferten „Kupferron“ (Nitrosophenylhydroxylamin-ammonium) hergestellt.

II. Darstellung und Eigenschaften der Salze.

1. Calciumsalz. 

0,5 g Kupferron wurden in 10 ccm Wasser gelöst; dazu wurde die Lösung von 0,16 g Calciumchlorid in 3 ccm Wasser gegeben. Das Salz schied sich sofort ab und wurde abgesaugt. Ausbeute 0,39 g. Es ließ sich aus Alkohol umkristallisieren und bildete so schöne Nädelchen, die über Chlorcalcium im Vakuum verwitterten. Die Ausbeute an getrocknetem Salz betrug 0,23 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Porzellantiegel geglüht. Zur Kontrolle wurde das geglühte Oxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion versetzt, zum Sieden erhitzt und mit heißer Ammonoxalatlösung gefällt. Nachdem sie über Nacht gestanden hatte, wurde der Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und in einem Toluoltrockenschrank getrocknet. Ergebnis:

0,1279 g im Vakuum neben $CaCl_2$ getrockneter Substanz gaben
0,0204 g CaO (I.)
und 0,0537 g $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (II.).

Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Ca \cdot C_2H_5OH$ 11,12% Ca.
Gefunden I. 11,40% Ca.
II. 11,52% Ca.

Der addierte Alkohol konnte durch Erhitzen des Salzes im Toluoltrockenschrank entfernt werden.

0,1060 g im Vakuum über $CaCl_2$ getrockneter Substanz nahmen um 0,0142 g ab.

Berechnet für 1 C_2H_5OH 12,78%.
Gefunden 13,39% Abnahme.

Zum Nachweis des Alkohols wurde in folgender Weise verfahren: Etwa 0,17 g des aus Alkohol umkristallisierten exsikkatortrockenen Salzes wurden mit etwa 7 ccm Wasser übergossen. Dann wurde destilliert. Das Destillat wurde mit Jod und Natronlauge versetzt. Es entstand deutliche Gelbfärbung und Geruch nach Jodoform. Nach einiger Zeit bildeten sich auch kleine Kriställchen von Jodoform.

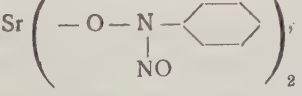
Das Salz ließ sich auch aus Wasser umkristallisieren und wurde so als Dihydrat erhalten. Es wurde, nachdem im Vakuum über Chlorcalcium Gewichtskonstanz eingetreten war, im Toluoltrockenschrank entwässert:

0,3624 g exsikkatortrockener Substanz verloren	0,0362 g.
Berechnet für 2 H_2O	10,30%.
Gefunden	10,00% Abnahme.

Das entwässerte Salz wurde im Porzellantiegel geglüht und der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

0,1385 g entwässertes Salz gaben	0,0574 g $CaSO_4$.
Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Ca$	12,76% Ca.
Gefunden	12,20% Ca.

Das Salz ist schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin, heißem Methylalkohol, etwas leichter löslich in heißem Äthylalkohol und in heißem Wasser. Aus den drei letztgenannten Lösungsmitteln kristallisiert es beim Erkalten wieder aus.

2. Strontiumsalz. 

0,5 g Kupferron wurden in 10 ccm Wasser gelöst; dazu wurde die Lösung von 0,39 g Strontiumchlorid in 3 ccm Wasser gegeben. Das Salz schied sich sofort aus, wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Nachdem im

Vakuum über Chlorcalcium Gewichtskonstanz eingetreten war, wurde das Salz im Toluoltrockenschrank entwässert:

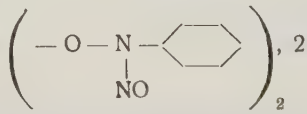
0,1831 g exsikkatortrockener Substanz nahmen um 0,0171 g ab.
Berechnet für 2 H_2O 9,06%.
Gefunden 9,34% Abnahme.

Zur Analyse wurde das entwässerte Salz im Porzellantiegel bis zur Farblosigkeit geglüht, der Rückstand mit Ammonkarbonatlösung befeuchtet, nochmals schwach geglüht und als Karbonat gewogen. Zur Kontrolle wurde das Karbonat mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

0,1185 g entwässerter Substanz gaben 0,0490 g $SrCO_3$ (I.) und 0,0603 g $SrSO_4$ (II.).
Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Sr$ 24,22% Sr.
Gefunden I. 24,54% Sr.
II. 24,27% Sr.

Das Strontiumsalz ist unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in Methylalkohol, löslich in heißem Äthylalkohol und heißem Wasser. Aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln kristallisiert es beim Erkalten wieder aus.

Bewahrt man das Salz im Exsikkator über Schwefelsäure, anstatt über Chlorcalcium auf, so zeigen sich ähnliche Zersetzungserscheinungen, wie sie in der Literatur für freies Nitrosophenylhydroxylamin beschrieben sind (B. **27**, S. 1553). Das Salz läßt sich aber durch Umkristallisieren wieder reinigen.

3. Magnesiumsalz. 

0,5 g Kupferron wurden in 10 ccm Wasser gelöst; dazu wurde die Lösung von 0,36 g Magnesiumsulfat in 3 ccm Wasser gegeben. Das Magnesiumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins schied sich sofort in kugeligen Aggregaten ab. Es wurde aber noch 24 Stunden unter der Mutterlauge stehen gelassen, da hierdurch die Kristalle gleichmäßiger wurden und das Filtrat nichts mehr abschied.

Das erhaltene Salz wurde aus heißem Wasser umkristallisiert. Es löste sich jedoch nur langsam, auch traten ziemliche Verluste ein. Bei zu langem Stehen der Kristalle unter der Mutterlauge wurden sie leicht braun.

Zur Analyse wurde eine rein weiße Substanzprobe im Porzellantiegel erst auf dem Bunsenbrenner und zum Schluß vor dem Gebläse geglüht:

0,1078 g im Vakuum über $CaCl_2$ getrockneter Substanz gaben 0,0138 g MgO.

Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Mg \cdot 2\,H_2O$	7,27% Mg.
Gefunden	7,72% Mg.

Entwässerung im Toluoltrockenschrank:

0,3045 g im Vakuum über $CaCl_2$ getrockneter Substanz nahmen um 0,0332 g ab.

Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Mg \cdot 2\,H_2O$	10,77% H_2O.
Gefunden	10,90% Abnahme.

Analyse der entwässerten Substanz:

0,1324 g entwässerter Substanz gaben	0,0181 g MgO.
Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Mg$	8,15% Mg.
Gefunden	8,25% Mg.

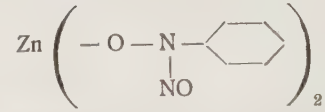
Das Salz löst sich nicht in Äther, schwer in Benzol und Chloroform, etwas leichter in Ligroin und Wasser, leicht in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol.

Mit Wasser läßt sich nur eine $^1/_{100}$ molare Lösung herstellen. Um festzustellen, ob das Nitrosophenylhydroxylaminmagnesium zu den inneren Komplexsalzen gehört oder nicht, wurden daher die Lösungen von

0,1233 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 50 ccm Wasser und
0,1672 g $(C_6H_5N_2O_2)_2Mg \cdot 2\,H_2O$ in 50 ccm Wasser
miteinander verglichen.

	3 ccm 1/100 molare $MgSO_4$-Lösung	3 ccm 1/100 molare $(C_6H_5N_2O_2)_2Mg$-Lösung
5 Trpf. 2n NaOH	Beim Stehen Fällung	Beim Stehen Fällung
5 „ 4n NH_4OH	Keine Fällung	Keine Fällung
5 „ 2n Na_2CO_3	Beim Stehen Fällung	B. Stehen schw. Fällg.
5 „ 2n $(NH_4)_2CO_3$	Keine Fällung	Keine Fällung
5 „ n $Na_2HPO_4 + NH_3$	Trübung spät. Fällung	Trübung spät. Fällung
5 „ n $K_4[Fe(CN)_6]$	Keine Fällung	Keine Fällung

Das Nitrosophenylhydroxylamin-magnesium zeigt also in dieser Verdünnung keinen innerkomplexen Charakter.

4. Zinksalz. 

0,5 g Kupferron wurden in 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung von 0,27 g Zinkazetat in 3 ccm Wasser hinzugegeben. Es schied sich eine plastische Masse ab. Nach 24 stündigem Stehen wurde diese fest und die überstehende Flüssigkeit klar. Das Zinksalz läßt sich aus Wasser umkristallisieren und konnte so, auch aus der plastischen Masse, in schönen Kriställchen erhalten werden. Ausbeute 0,2—0,3 g Rohprodukt.

Zur Analyse wurde die im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknete Substanz im Porzellantiegel mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, bis die Schmelze klar war. Die erkaltete Schmelze wurde in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisiert und in einer Duranglasschale mit dem 10fachen der nötigen Menge Ammoniumphosphatlösung versetzt. Dann wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis der entstandene Niederschlag kristallin war, und durch ein quantitatives Filter filtriert, und erst mit heißer 1%iger Ammoniumphosphatlösung und dann mit kaltem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

0,1271 g im Vakuum über $CaCl_2$ getrockneter Substanz gaben 0,0572 g $Zn_2P_2O_7$.

Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Zn$ 19,26% Zn.

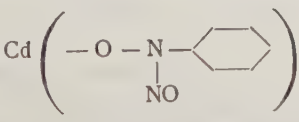
Gefunden 19,30% Zn.

Das Zinksalz kristallisiert also ohne Wasser. Es löst sich schwer in Äther, etwas leichter in Benzol und Ligroin, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Aceton und heißem Wasser. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel kristallisiert es beim Erkalten wieder aus, so daß sich in der Kälte nur eine $^1/_{100}$ molare wässerige Lösung herstellen läßt.

Eine $^1/_{100}$ molare Lösung von $(C_6H_5N_2O_2)_2Zn$ und eine $^1/_{100}$ molare Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ wurden miteinander in bezug auf ihre Fällungsreaktionen verglichen:

	3 ccm $ZnSO_4$-Lösung	3 ccm $(C_6H_5N_2O_2)_2$ Zn-Lösung
10 Trpf. n Na_2HPO_4	Trübung sofort	Trübung nicht sofort
1 „ 2n $(NH_4)_2CO_3$	Trübung	Keine Trübung
1 „ 4n NH_4OH	Größere Flocken	Kleinere Flocken
H_2S in je 10 ccm eingeleitet	Ungefähr gleich schnell starke Trübung, später Niederschlag	
5 Trpf. $K_4[Fe(CN)_6]$	Trübung sofort	Trübung nicht sofort, dann aber stärker. Später Rotfärbung.

Das Nitrosophenylhydroxylamin-Zink zeigt also höchstens ganz schwachen innerkomplexen Charakter.

5. Cadmiumsalz. 

0,5 g Kupferron wurden in 10 ccm Wasser gelöst; dann wurde die Lösung von 0,32 g Cadmiumchlorid in 3 ccm Wasser hinzugegeben. Es schied sich ein Brei von farblosen Nadeln aus, die abgesaugt wurden.

Das Salz ließ sich aus viel Wasser und auch aus Alkohol umkristallisieren.

Zur Analyse wurde das Salz im Porzellantiegel auf freier Flamme vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, bis der Rückstand rein weiß war; dann wurde nochmals Schwefelsäure zugegeben und im Luftbad erhitzt.

1. Aus Wasser umkristallisiertes Salz.

0,0850 g exsikkatortrockener Substanz gaben 0,0415 g $CdSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Cd \cdot 2H_2O$	26,60% Cd.
Gefunden	26,33% Cd.

Soweit man aus einer einzigen Analyse mit so wenig Substanz schließen darf, kristallisiert das Salz aus Wasser als Dihydrat.

2. Aus 96%igem Alkohol umkristallisiertes Salz.

Die über $CaCl_2$ getrocknete Substanz nahm im Toluoltrockenschrank nicht an Gewicht ab.

0,1543 g gaben 0,0816 g $CdSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_5N_2O_2)_2Cd$	29,08% Cd.
Gefunden	28,51% Cd.

Das Salz enthält also keinen Alkohol. Es ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Äthylalkohol, Wasser und Benzol, leichter in Methylalkohol, Chloroform und Aceton.

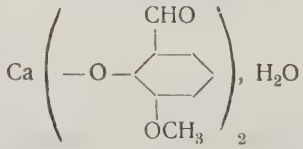
Salze des m-Methoxy-o-oxybenzaldehyds und des m-Methoxy-o-oxybenzaldehydimins (des o-Vanillins u. o-Vanillin-imins).

Ausgangsmaterial.

Das o-Vanillin wurde uns in liebenswürdiger Weise von den Grenzachwerken in sehr reiner Form überlassen.

Darstellung und Eigenschaften der Salze.

1. Calciumsalz.



Nach der Vorschrift A. ch. (8.) **19**., S. 478 f., wurde das Calciumsalz folgendermaßen dargestellt:

1,5 g o-Vanillin wurden in 10 ccm n NaOH gelöst; dazu wurden 10 ccm n $CaCl_2$-Lösung gegeben. Es fiel ein dicker, gelber Niederschlag aus, der beim Absaugen an den Rändern grün wurde („gélatineux jaune-verdâtre", a. a. O.). Beim Aufbewahren im Vakuum über $CaCl_2$ wurde das ganze Präparat gelblich-grün und löste sich dann in Alkohol schmutzig gelbgrün, anstatt schön hellgelb wie vorher. Spuren mitgerissener Natronlauge wirken also zersetzend. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde versucht, das Salz mit aufgeschlämmtem Kalk herzustellen:

0,28 g Calciumoxyd wurden in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt und die Aufschlämmung mit der Lösung von 1,52 g o-Vanillin in 8 ccm Alkohol gekocht. Das entstandene Salz wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgekocht und abgesaugt. Nachdem das Salz im Vakuum getrocknet und im Toluoltrockenschrank entwässert war, ergab die Analyse des Rückstands 17,18% Ca anstatt nur 11,71%. Auf die angegebene Weise konnte also der mitgerissene Kalk nicht entfernt werden; auch ließ sich kein Lösungsmittel finden, aus dem das Salz umkristallisiert werden konnte.

In reinem Zustand wurde das o-Vanillin-calcium folgendermaßen erhalten: 0,55 g geschmolzenes $CaCl_2$ wurden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit verdünntem Ammoniak versetzt und filtriert. Zu dieser Lösung wurde in der Wärme eine filtrierte Lösung von 1,52 g o-Vanillin in 75 ccm 6,3%igem Ammoniak gegeben und das Gemisch erkalten gelassen. Es schied sich ein gelber Kristallbrei ab, der abgesaugt und auf Ton über $CaCl_2$ im Vakuum getrocknet wurde. Um Hydrolyse zu vermeiden, wurde das Salz weder umkristallisiert noch extrahiert.

0,4142 g so getrockneter Substanz nahmen im Toluoltrockenschrank um 0,0177 g ab.

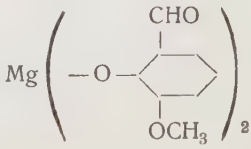
Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Ca \cdot H_2O$ 5,00% H_2O.
Gefunden 4,27% Abnahme.

0,1935 g entwässertes Salz gaben 0,0317 g CaO.

Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Ca$ 11,71% Ca.
Gefunden 11,71% Ca.

Die Stickstoffbestimmung verlief völlig negativ.

Das Calciumsalz ist löslich in Aceton, Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

2. Magnesiumsalz. 

1. Versuch. 1 g o-Vanillin wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und dann die wässerige Lösung von 1,62 g $MgSO_4$, 7 H_2O hinzugegeben. Nach dem Kochen und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich Nadeln ab, die aus unverändertem o-Vanillin bestanden.

2. Versuch. Eine Aufschlämmung von 0,2 g MgO in 20 ccm heißem Wasser wurde mit der Lösung von 1,52 g o-Vanillin in 8 ccm Alkohol kurze Zeit gekocht. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das gebildete Magnesiumsalz abfiltriert, in Methylalkohol gelöst und die Lösung zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgekocht, bis alles freie o-Vanillin entfernt war. Das im Vakuum über $CaCl_2$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz nahm im Toluoltrockenschrank nur noch 1% an Gewicht ab.

0,1723 g im Toluoltrockenschrank getrocknete Substanz gaben 0,0204 g MgO.

Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Mg$	7,45% Mg.
Gefunden	7,14% Mg.

Das Salz ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Wasser, schwer löslich in Aceton und unlöslich in Ligroin, Chloroform und Äther.

Versuch zur Darstellung des o-Vanillinimin-magnesiums.

Eine Lösung von 1,23 g Magnesiumsulfat in 2 ccm heißem Wasser wurde mit 3 ccm 6,3%igem Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd mit 10 ccm

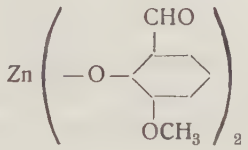
n-Ammonchloridlösung wieder in Lösung gebracht. Dann wurde filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade mit der heißen Lösung von 1,5 g o-Vanillin in 15 ccm 6,3%igem Ammoniak versetzt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet wurde.

0,1201 g dieser Substanz gaben bei 757 mm und 20 Grad 1,95 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Mg$ 8,64% Stickstoff.
Gefunden 1,84% „

Es liegt also im wesentlichen das Magnesiumsalz des o-Vanillins vor.

3. Zinksalz.



1. Versuch. 1,52 g o-Vanillin wurden in 8 ccm Alkohol gelöst; dann wurde die Lösung von 0,92 g Zinkazetat in 5 ccm Wasser hinzugegeben. Nach dem Aufkochen und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich Kristalldrusen ab, die aus Alkohol umkristallisiert und mit Äther ausgekocht wurden. Nachdem der addierte Alkohol im Toluoltrockenschrank entfernt worden war, ergab die Analyse des Rückstandes 20,73% Zink, anstatt nur 17,79%. Es wurde daher versucht, statt des Molekularverhältnisses 2 : 1 der Komponenten, ein solches 3 : 1 anzuwenden.

2. Versuch. Zur Lösung von 1,52 g o-Vanillin in 8 ccm Alkohol wurde die Lösung von 0,6 g Zinkazetat in 3 ccm Wasser gegeben. Das ausgeschiedene gelbe Salz wurde aus 60%igem Alkohol umkristallisiert.

0,0843 g exsikkatortrockener Substanz nahmen im Toluoltrockenschrank um 0,0096 g ab.

Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Zn \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ 10,9% H_2O.
Gefunden 11,4% Abnahme.

0,0740 g des Rückstandes gaben 0,0321 g $Zn_2P_2O_7$.

Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Zn$	17,79% Zn.
Gefunden	18,61% Zn.

Das o-Vanillinzink ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Versuche zur Darstellung des o-Vanillinimin-Zinks.

1. Versuch. 1,52 g o-Vanillin wurden durch Kochen in 40 ccm 1,8%igem Ammoniak gelöst; dann wurde abgekühlt und die Lösung filtriert. Als nun zum Filtrat in der Kälte die Lösung von 0,92 g Zinkazetat in 8 ccm Wasser gegeben wurde, schied sich ein gelbes Zinksalz aus, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum auf Ton über $CaCl_2$ getrocknet wurde. Es liegt hier ein Zinksalz des o-Vanillins vor, in welchem eine CHO-Gruppe durch eine CH=NH-Gruppe ersetzt ist.

1,1487 g des neben $CaCl_2$ getrockneten Salzes nahmen im Toluoltrockenschrank um 0,0338 g ab.

Berechn. f. $(C_8H_8O_2N)Zn(C_8H_7O_3) \cdot \frac{1}{2} H_2O$	2,4% H_2O.
Gefunden	2,9% Abnahme.

Zur Zinkbestimmung wurde das Salz nach Carius im Bombenrohr mit roter rauchender Salpetersäure aufgeschlossen, die Lösung verdampft und der Rückstand geglüht.

0,2291 g wasserfreies Salz gaben 0,0508 g ZnO.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)Zn(C_8H_7O_3)$	17,85% Zn.
Gefunden	17,81% Zn.

0,1885 g wasserfreies Salz gaben bei 763 mm und 20 Grad 6,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)Zn(C_8H_7O_3)$	3,81% Stickstoff.
Gefunden	4,03% „

Es gelang auch unter den folgenden Bedingungen nicht, ein Salz herzustellen, in welchem beide Aldehydreste durch Aldehydiminreste ersetzt sind:

2. Versuch. Die heiße Lösung von 1,52 g o-Vanillin in 25 ccm 2,7%igem Ammoniak wurde mit der gleichfalls heißen Lösung von 0,92 g Zinkazetat in 10 ccm Wasser versetzt. Das ausgeschiedene gelbe Zinksalz wurde nach zweistündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet.

0,1367 g so getrocknetes Salz gaben bei 765 mm und 23,8 Grad 5,95 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Zn \cdot 2\,H_2O$ 6,98% Stickstoff
Gefunden 5,04% „

0,1655 g derselben Substanz gaben 0,1468 g o-Oxychinolinzink.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Zn \cdot 2\,H_2O$ 16,28% Zn.
Gefunden 16,40% Zn.

0,6685 g derselben Substanz nahmen bei 90—105 Grad um 0,0531 g ab.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Zn \cdot 2\,H_2O$ 8,97% H_2O.
Gefunden 7,94% Abnahme.

3. Versuch. Die heiße Lösung von 0,75 g o-Vanillin in 10 ccm 25%igem Ammoniak wurde mit der gleichfalls heißen Lösung von 0,48 g Zinkazetat in 2,5 ccm Wasser versetzt; dann wurden weitere 10 ccm Wasser zugegeben und das Ganze nochmals aufgekocht. Das gebildete gelbe Zinksalz wurde nach zweistündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0,1187 g im Vakuum auf Ton getrocknete Substanz gaben bei 765 mm und 27,6 Grad 5,60 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Zn \cdot 2\,H_2O$ 6,98% Stickstoff.
Gefunden 5,39% „

0,1680 g derselben Substanz gaben 0,1618 g o-Oxychinolin-Zink.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Zn \cdot 2\,H_2O$ 16,28% Zn.
Gefunden 17,81% Zn.

0,7093 g derselben Substanz nahmen bei 90—105 Grad um 0,0590 g ab.

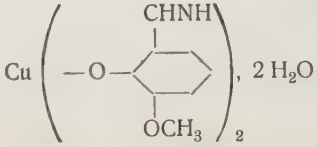
Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Zn \cdot 2\,H_2O$ 8,97% H_2O.
Gefunden 8,32% Abnahme.

0,1477 g entwässerte Substanz gaben 0,1502 g o-Oxychinolinzink.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Zn$ 17,88% Zn.
Gefunden 18,80% Zn.

Es gelang also nicht, den theoretischen Stickstoffgehalt zu erreichen. Das aus konzentrierter ammoniakalischer Lösung gefällte Salz enthielt überdies noch 1% zuviel Zink. Der Stickstoff ist sicher nicht in Form von NH_3 im Molekül gebunden, denn beim Erhitzen tritt kein Geruch nach Ammoniak auf; auch enthält das entwässerte Salz noch einen erheblichen N-Gehalt.

4. Kupfersalz.



1,52 g o-Vanillin wurden mit 10 ccm 6,3%igem Ammoniak und 25 ccm Wasser gekocht; die Lösung wurde abgekühlt, filtriert und mit der Lösung von 1,25 g (½ Mol) Kupfersulfat in 10 ccm Wasser und 10 ccm 6,3%igem Ammoniak versetzt. Es schieden sich schöne grüne Nädelchen ab, die sich aus Alkohol umkristallisieren ließen. Beim Entwässern des Salzes im Toluoltrockenschrank bräunte es sich, so daß die neben $CaCl_2$ getrocknete Substanz analysiert werden mußte.

0,5326 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0,1049 g CuO.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2\,H_2O$ 15,90% Cu.
Gefunden 15,74% Cu.

Von einer neu hergestellten Probe, die aber nicht umkristallisiert war, wurde der Stickstoffgehalt bestimmt.

I. 0,1148 g exsikkatortrockene Substanz gaben bei 759 mm und 22 Grad 6,0 ccm Stickstoff.

II. 0,1238 g derselben Substanz gaben bei 762 mm und 20,6 Grad 6,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2\,H_2O$ 7,01% Stickstoff.
Gefunden I. 6,04% „
II. 6,03% „

0,1885 g derselben Substanz gaben 0,0346 g CuO.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2\,H_2O$ 15,90% Cu.
Gefunden 14,66% Cu.

Die Substanz war also nicht rein. Sie wurde daher eine Stunde lang mit Äther ausgekocht und dann wieder neben $CaCl_2$ getrocknet.

0,1240 g dieser Substanz (exsikkatortrocken) gaben bei 746 mm und 17 Grad 6,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2\,H_2O$ 7,01% Stickstoff.
Gefunden 5,87% „

0,1867 g derselben Substanz gaben 0,0358 g CuO.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2\,H_2O$ 15,90% Cu.
Gefunden 15,32% Cu.

Es wurde nun versucht, das Hydratwasser im Benzoltrockenschrank zu entfernen, was aber nur teilweise gelang, wobei wiederum ein charakteristischer Zersetzungsgeruch auftrat.

0,2056 g derselben Substanz nahmen um 0,0133 g ab.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2\,H_2O$ 9,01% H_2O.
Gefunden 6,47% Abnahme.

Von dem entwässerten Produkt wurde nochmals eine Stickstoffbestimmung durchgeführt.

0,1103 entwässerte Substanz gaben bei 760 mm und 26 Grad 6,1 ccm Stickstoff.

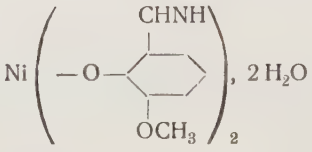
Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Cu$ 7,70% Stickstoff.
Gefunden 6,31% „

Ein wesentlicher Stickstoffverlust war also beim Erwärmen nicht eingetreten. Merkwürdigerweise ist in allen

analysierten Substanzproben der Stickstoffgehalt um stark 1% zu niedrig; es gelang nicht, ihn auf den theoretischen Wert zu bringen.

Das Kupfersalz ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Benzol, mittelschwer löslich in Chloroform und Aceton, leicht löslich in heißem Alkohol und Pyridin.

5. Nickelsalz.



1,52 g o-Vanillin wurden so lange mit 30 ccm 2%igem Ammoniak gekocht, bis nichts mehr in Lösung ging; dann wurde filtriert und zum Filtrat die filtrierte Lösung von 0,9 g Nickelazetat in 20 ccm Wasser und 10 ccm 6,3%igem Ammoniak gegeben. Das Nickelsalz schied sich als gelbbrauner Niederschlag ab. Es ließ sich aus Methylalkohol umkristallisieren und bildete so schöne braune Nadeln. Das Salz wurde lo lange im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

0,3140 g exsikkatortrockener Substanz gaben 0,0565 g NiO.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot 2\,H_2O$	14,86% Ni.
Gefunden	14,14% Ni.

Eine neu hergestellte Substanzprobe wurde nach dem Trocknen im Vakuum über $CaCl_2$ direkt analysiert, ohne sie vorher umzukristallisieren.

0,1042 g dieser Substanz gaben bei 752 mm und 23 Grad 6,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot 2\,H_2O$	7,10% Stickstoff.
Gefunden	7,34% „

0,1072 g derselben Substanz gaben 0,0194 g NiO.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot 2\,H_2O$	14,86% Ni.
Gefunden	14,22% Ni.

Durch Erhitzen der Substanz im Toluol- oder Benzoltrockenschrank gelang es 1 Molekül Wasser zu entfernen, wobei, wie beim Kupfersalz, ein charakteristischer Zersetzungsgeruch auftrat.

I. 0,1974 g exsikkatortrockener Substanz nahmen bei 100 bis 110 Grad um 0,0099 g ab.

II. 0,2078 g derselben Substanz nahmen bei 78 Grad um 0,0105 g ab.

Berechn. f. 1 H_2O aus $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot 2\,H_2O$ 4,56% H_2O.
Gefunden I. 5,02% Abnahme.
II. 5,05% „

0,0996 g des Rückstandes gaben bei 765 mm und 25,6 Grad 5,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot 1\,H_2O$ 7,43% Stickstoff.
Gefunden 6,82% „

Es war also beim Erwärmen ein geringer Verlust an Stickstoff eingetreten.

Das Salz ist unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, Chloroform und Aceton, sehr leicht löslich in Pyridin.

Salze des p-Methoxy-o-oxyacetophenons u. des p-Methoxy-o-oxyacetophenon-imins (des Päonols und Päonolimins).

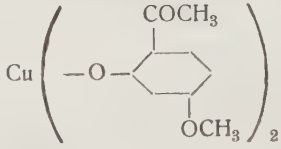
Darstellung des Päonols.

Nach der Vorschrift von Golther, Dissertation, Bonn 1925, wurden 100 g Resorcin, 150 g Eisessig und 150 g Chlorzink ungefähr 4 Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis eine mit Wasser versetzte Probe der Lösung eine trübe ockergelbe Farbe aufwies. Dann wurde die Lösung in viel Wasser gegossen und der rote Niederschlag, der aus rohem Resacetophenon bestand, abgesaugt.

Eine Lösung von 50 g des rohen Resacetophenons in wenig Alkohol wurde in der Siedehitze allmählich mit 48 g Dimethylsulfat und 20 g in wenig Wasser gelöstem Kaliumhydroxyd versetzt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach 24stündigem Stehen hatte sich das Päonol in kleinen Kristallen abgesetzt, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurden. F. P. 51 Grad.

Darstellung und Eigenschaften der Salze.

1. Kupfersalz.



a) Golthers Körper: Nach den Angaben Golthers (a. a. O.) wurde das Kupfersalz folgendermaßen hergestellt: 1 g Kupfervitriol (1 Mol.) wurde in 30 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit wässerigem Ammoniak bis zum Verschwinden des Kupferhydroxyds versetzt. Zu dieser Lösung wurde die Lösung von 1,4 g Päonol (2 Mol.) in 15 ccm Alkohol gegeben. Das Kupfersalz schied sich schon in der Kälte ab, ging beim Erwärmen teilweise in Lösung und fiel beim Erkalten in dunkelgrünen Kristallen wieder aus.

I. 0,1810 g neben $CaCl_2$ getrockneter Substanz gaben bei 759 mm und 20 Grad 4,55 ccm Stickstoff.

II. 0,0954 g einer zweiten Substanzprobe gaben bei 741 mm und 16,5 Grad 1,75 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu$		7,15% Stickstoff.
Gefunden	I.	2,92% „
	II.	2,11% „

Der Stickstoffgehalt ist also für das Kupfersalz eines Imins viel zu gering und außerdem wechselnd; jedoch nahm die Substanz im Benzoltrockenschrank nicht an Gewicht ab, so daß der Stickstoff nicht auf anhaftendes Ammoniak zurückgeführt werden darf.

b) Stickstoffreies Päonolkupfer. Zu einer Lösung von 0,55 g Päonol in 5 ccm Alkohol wurde die filtrierte Lösung von 0,32 g Kupferazetat in 10 ccm Wasser gegeben. Das Kupfersalz fiel in schönen grünen Kristallen aus, wurde abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Da der Kupfergehalt des Salzes mit 11,6—13,7% erheblich hinter dem theoretischen Wert 16,15% zurückblieb, wurde eine neue Probe vor der Analyse mit Äther ausgekocht. Zur Analyse wurde das Salz im Platintiegel geglüht.

0,1641 g neben $CaCl_2$ getrockn. Substanz gaben 0,0332 g CuO.

Berechnet für $(C_9H_9O_3)_2Cu \cdot 1\frac{1}{2} C_6H_5NH_2$ 11,92% Cu.
Gefunden 16,16% Cu.

Es gelingt also auf diese Weise ein stickstoffreies Päonolkupfer darzustellen.

Verhalten gegen Anilin. Die Substanz wurde aus Anilin umkristallisiert und dann auf Ton an der Luft getrocknet. Zwei verschiedene Proben gaben folgende Analysenresultate:

I. 0,0496 g lufttrockene Substanz gaben 0,0076 g CuO.
II. 0,1465 g „ „ „ 0,0221 g CuO.

Berechnet für $(C_9H_9O_3)_2Cu \cdot 1\frac{1}{2} C_6H_5NH_2$ 11,92% Cu.
Gefunden I. 12,24% Cu.
II. 12,05% Cu.

Golther (a. a. O.) fand 12,42% Cu und schloß auf die Anlagerung von 2 Molekülen Anilin (13,06% Cu); unsere Werte stimmen aber besser auf $1\frac{1}{2}$ Moleküle Anilin.

c) Versuche zur Darstellung des Päonoliminkupfers. 0,55 g Päonol wurden mit 10 ccm 6,3%igem Ammoniak und 30 ccm Wasser gekocht; dann wurde solange Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden war, und diese in der Wärme mit einer Lösung von 0,42 g Kupfersulfat in 3 ccm Wasser und 3 ccm Ammoniak versetzt. Das abgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Es enthielt jedoch nach dem Trocknen im Benzoltrockenschrank nur 14,37% Cu und 1,43% Stickstoff.

Es wurde nun versucht, das Iminsalz, entsprechend dem Nickelsalz (s. u.), durch längeres Kochen mit Ammoniak zu erhalten: 0,55 g Päonol wurden in 5 ccm Alkohol gelöst; dann wurde eine Lösung von 0,42 g Kupfersulfat in 3 ccm Wasser und 3 ccm 6,3%igem Ammoniak zugegeben und das Ganze 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das ausgeschiedene grüne Kupfersalz wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,1368 g neben $CaCl_2$ getrockneter Substanz gaben bei 742 mm und 20 Grad 2,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu$	7,15% Stickstoff.
Gefunden	2,41% „

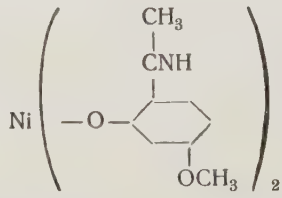
0,1703 g derselben Substanz gaben 0,0334 g CuO.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu$	16,15% Cu.
Gefunden	15,67% Cu.

Es ließ sich also kein reines Päonoliminkupfer darstellen.

2. Nickelsalz.

a) Päonolimin-nickel.



Bei dem Versuch das von Golther (a. a. O.) beschriebene grüne Nickelsalz zu erhalten, entstand über eine grüne Zwischenverbindung in guter Ausbeute ein ziegelrotes Salz. Die mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässerige Lösung von 0,47 g Nickelsulfat wurde mit einer Lösung von 0,55 g Päonol in 5 ccm Alkohol gekocht. Der ursprünglich grüne Niederschlag ging bald in ein ziegelrotes Pulver über, welches bei längerem Stehen unter der Mutterlauge kristallinisch wurde. Das Salz wurde abgesaugt und mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

I. 0,0704 g neben $CaCl_2$ getrockneter Substanz gaben bei 743 mm und 16 Grad 4,65 ccm Stickstoff.

II. 0,1378 g einer zweiten exsikkatortrockenen Substanzprobe gaben bei 748 mm und 17,6 Grad 8,35 ccm N_2.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	7,24%	Stickstoff.
Gefunden	I. 7,62%	„
	II. 7,01%	„

Die exsikkatortrockene Substanz nahm beim Erhitzen im Toluoltrockenschrank nicht an Gewicht ab.

Beim Glühen im Platintiegel sublimiert eine weiße Substanz ab, die anscheinend etwas nickelhaltig ist. Zur Nickelanalyse wurde daher das Salz im Porzellantiegel mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen; die Schmelze wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von wässerigem Ammoniak und Dimethylglyoxim das Nickel als Dimethylglyoxim-nickel ausgefällt.

I. 0,1856 g über P_2O_5 getrockneter Substanz (Probe I) gaben 0,1361 g Nickeldimethylglyoxim.

II. 0,1292 g über P_2O_5 getrockneter Substanz (Probe II) gaben 0,0946 g Nickeldimethylglyoxim.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	15,17%	Ni.
Gefunden	I. 14,90%	Ni.
	II. 14,89%	Ni.

Eine Mikrostickstoffbestimmung der Substanzprobe I ergab 7,67% Stickstoff.

Verhalten gegen Pyridin. Das Salz läßt sich aus wenig Pyridin gut umkristallisieren und bildet so schöne rote Kriställchen.

0,1037 g auf Ton an der Luft getrockneter Substanz gaben bei 765 mm und 19 Grad 6,45 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	7,24%	Stickstoff.
Gefunden	7,32%	„

Das Salz kristallisiert also ohne Pyridin.

Verhalten gegen Anilin. Auch aus Anilin läßt sich das Salz gut umkristallisieren; es scheidet sich in schönen roten Kriställchen aus.

0,1574 g auf Ton an der Luft getrockneter Substanz gaben bei 767 mm und 22 Grad 9,9 ccm Stickstoff.
Gefunden 7,34% Stickstoff.

Das Salz addiert also kein Anilin.

Verhalten gegen Ammoniak. Leitet man bei Zimmertemperatur trockenes Ammoniakgas über das Salz, so ist keine Gewichtszunahme oder Veränderung festzustellen.

Verhalten gegen Überchlorsäure. Eine Substanzprobe wurde in einem kleinen Glasschälchen mit einigen Tropfen 70%iger wässeriger Überchlorsäure innig verrieben. Dabei bildete sich ein weißes, etwas grünstichiges Perchlorat, das sich mit Ammoniak rot färbte. Das Perchlorat wurde auf Ton über Natronkalk getrocknet, dann mit Äther gewaschen und nochmals auf dieselbe Weise getrocknet. Der Waschäther hinterließ beim Verdunsten kaum merklichen Rückstand.

Zur Analyse wurde das Perchlorat vorsichtig im Platintiegel mit Soda-Pottasche-Gemisch aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt.

I. 0,1078 g über Natronkalk getrockneter Substanz gaben 0,0730 g AgCl.

Zur Nickelanalyse wurde die Substanz, da sie beim Glühen verpufft, im Porzellantiegel vorsichtig mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen; die Schmelze wurde in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit 40 ccm 25%igem Ammoniak versetzt und mit 3,2 Volt elektrolysiert.

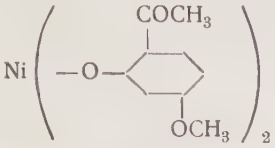
II. 0,1078 g über Natronkalk getrockneter Substanz gaben 0,0076 g Ni.

III. 0,1216 g derselben Substanz gaben 0,0088 g Ni.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni \cdot 4\,HClO_4 \cdot 2\,H_2O$:
17,22% Cl, 7,12% Ni.

Gefunden I. 16,75% Cl, II. 7,05% Ni, III. 7,24% Ni.

b) Stickstoffreies Päonolnickel.



Dieser Körper läßt sich nicht, wie das entsprechende Kupfersalz, ganz ohne Verwendung von Ammoniak erhalten Beim Kochen einer wässerigen Nickelazetatlösung mit einer alkoholischen Päonollösung scheidet sich nur Päonol ab. Vermeidet man aber bei der Darstellung des roten Salzes einen zu großen Überschuß von Ammoniak, so gelingt es, das primäre grüne Salz zu fassen:

Eine Lösung von 0,75 g Nickelsulfat in 5 ccm Wasser wurde mit 2,5 ccm 6,3%igem Ammoniak und nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 0,9 g Päonol in 5 ccm Alkohol versetzt. Es bildete sich ein grüner Niederschlag, dessen Farbe nicht nach Rot umschlug. Er wurde abgesaugt, mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich mit Äther ausgekocht.

0,1059 g im Vakuum über P_2O_5 getrockneter Substanz gaben 0,0196 g NiO.

Berechnet für $(C_9H_9O_3)_2Ni$	15,09% Ni.
Gefunden	14,54% Ni.

Eine Mikrostickstoffbestimmung verlief völlig negativ. Verwendet man mehr Ammoniak zur Darstellung des Salzes und filtriert vor Eintritt der Rotfärbung, so entsteht ein grünes Salz, das schon 1—3% Stickstoff enthält.

Verhalten gegen Pyridin. Aus Pyridin läßt sich das grüne Salz umkristallisieren. Es addiert hierbei, wie schon Golther (a. a. O.) fand, 2 Moleküle Pyridin.

I. 0,0826 g auf Ton an der Luft getrockneter Substanz gaben bei 751 mm und 20 Grad 3,7 ccm Stickstoff.

II. 0,1088 g über $CaCl_2$ neben Pyridin getrockneter Substanz gaben 0,0149 g NiO.

Berechnet für $(C_9H_9O_3)_2Ni \cdot 2C_5H_5N$:
5,12% N und 10,73% Ni.
Gefunden I. 5,16% N, II. 10,76% Ni.

Verhalten gegen Anilin. Auch aus Anilin läßt sich das Salz gut umkristallisieren. Es addiert 2 Moleküle Anilin, während Golther, der allerdings die Art des Trocknens des Salzes nicht angibt, nur 1 Molekül Anilin fand.

I. 0,0646 g auf Ton an der Luft getrockneter Substanz gaben 0,0086 g NiO.
II. 0,1804 g derselben Substanz gaben 0,0224 g NiO.
III. 0,1012 g derselben Substanz gaben 0,0126 g NiO.
Berechnet für $(C_9H_9O_3)_2Ni \cdot 2C_6H_5NH_2$ 10,21% Ni.
Gefunden I. 10,46% Ni, II. 9,76% Ni, III. 9,78% Ni.

Verhalten gegen Ammoniak. Leitet man über das Salz bei Zimmertemperatur trockenes Ammoniakgas, so nimmt es weder an Gewicht zu, noch verändert es sich in der Farbe.

Verhalten gegen Überchlorsäure. Eine Probe des Salzes wurde mit einigen Tropfen 70%iger wässeriger Überchlorsäure innig verrieben. Es entstand ein etwas blaustichig weißes Perchlorat, das über Natronkalk getrocknet, dann mit Äther gewaschen und nochmals über Natronkalk getrocknet wurde.

Über den Gang der Chlorbestimmung siehe die Angaben beim Perchlorat des Kupfersalzes; zur Nickelbestimmung wurde die Substanz im Platintiegel geglüht.

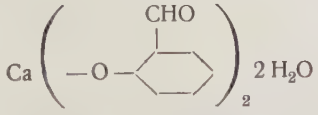
I. 0,0382 g über Natronkalk getrockneter Substanz gaben 0,0322 g AgCl.
II. 0,1133 g einer neuen ebenso getrockneten Substanz gaben 0,0200 g NiO.
III. 0,0935 g derselben Probe gaben 0,0854 g AgCl.
IV. 0,0723 g einer dritten ebenso getrockneten Substanzprobe gaben 0,0623 g AgCl.
Entsprechend I. 20,85% Cl, II. 13,87% Ni, III. 22,59% Cl, IV. 21,32% Cl.

Nach der Größenordnung dieser Analysenresultate handelt es sich hier um ein Nickelperchlorat, das überschüssige $HClO_4$, aber nur wenig Wasser und Päonol enthält. Letzteres mußte sich also im Waschäther vorfinden. In der Tat enthielt dieser gegen 30% der Einwage an Päonol vom F. P. = 48,5 Grad (reines Päonol schmilzt bei 51 Grad).

3. Zinksalz.

Das Zinksalz des Päonols darzustellen, gelang mir nicht. Gibt man zu einer wässerigen Zinkazetatlösung eine alkoholische Lösung von Päonol, so scheidet sich Päonol aus; auch alle übrigen Darstellungsweisen, bei Gegenwart von Ammoniak, versagten.

Salze des Salicylaldehyds und Salicylaldehydimins.

1. Calciumsalz. 

0,61 g Salicylaldehyd wurden mit 8 ccm 6,3%igem Ammoniak und 20 ccm Wasser gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und die Lösung von 1,1 g kristallisiertem Calciumchlorid in 5 ccm Wasser hinzugegeben. Es kristallisierte ein gelbliches Salz aus, das auf Ton im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet und dann im Toluoltrockenschrank erhitzt wurde.

0,4841 g exsikkatortrockener Substanz nahmen um 0,0505 g ab.

Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$ 11,32% H_2O.
Gefunden 10,43% Abnahme.

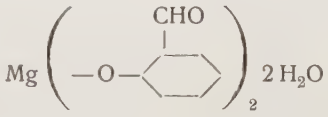
Zur Calciumanalyse wurde das entwässerte Salz im Platintiegel erst mit einem gewöhnlichen Brenner erhitzt, dann vor dem Gebläse geglüht.

0,1540 g entwässerter Substanz gaben 0,0311 g CaO.

Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca$ 14,20% Ca.
Gefunden 14,43% Ca.

Eine Stickstoffbestimmung verlief bei einer Einwage von 0,1354 g völlig negativ.

Das Salz ist fast unlöslich in Äther, Ligroin, Aceton und Benzol, etwas leichter löslich in Äthyl- und Methylalkohol, sehr leicht löslich in Pyridin. Aus der Pyridinlösung kristallisiert es beim Erkalten wieder aus.

2. Magnesiumsalz. 

0,61 g Salicylaldehyd wurden mit 8 ccm 6,3%igem Ammoniak und 20 ccm Wasser gekocht; die Lösung wurde abgekühlt, filtriert und mit einer Lösung von 1,23 g Magnesiumsulfat in 5 ccm Wasser versetzt. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die auf Ton im Vakuum neben $CaCl_2$ getrocknet und dann im Toluoltrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz entwässert wurden.

0,5494 g exsikkatortrockener Substanz nahmen um 0,0689 g ab.

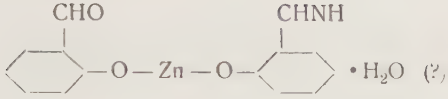
Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Mg \cdot 2\,H_2O$	11,91% H_2O.
Gefunden	12,54% Abnahme.

0,2248 g entwässerter Substanz gaben	0,0348 g MgO.
Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Mg$	9,13% Mg.
Gefunden	9,34% Mg.

Die Stickstoffbestimmung verlief, auch bei einem frisch hergestellten Präparat, fast völlig negativ.

Das Salz ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Benzol und Pyridin. Seine Löslichkeit in Wasser ist so gering, daß sich nur eine $^1/_{300}$ molare Lösung herstellen läßt. Eine $^1/_{300}$-molare Lösung von Magnesiumsulfat gibt nur noch eine Fällung mit Natriumphosphat + Ammoniak. Ebenso verhält sich eine $^1/_{300}$ molare Lösung von Salicylaldehydmagnesium.

3. Zinksalze.

a) Moniminsalz. 

0,61 g Salicylaldehyd wurden mit 8 ccm 6,3%igem Ammoniak und 20 ccm Wasser gekocht. Die Lösung wurde abgekühlt, filtriert und mit der Lösung von 0,48 g Zinkazetat in 2,5 ccm Wasser in der Kälte versetzt. Es schieden sich gelbliche Kristalle ab, die auf Ton im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet und dann im Toluoltrockenschrank entwässert wurden.

0,4409 g exsikkatortrockener Substanz nahmen um 0,0270 g ab.

Berechnet für $(C_7H_6ON)Zn(C_7H_5O_2) \cdot H_2O$ 5,55% H_2O.
Gefunden . 6,12% Abnahme.

Zur Zinkbestimmung wurde diesmal eine andere Methode gesucht; als zweckmäßigste und zuverlässigste erwies sich die in der Z. f. anal. Ch. **71**, S. 174, angegebene Fällung mit o-Oxychinolin. Die Substanz wurde mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit Eisessig schwach angesäuert. Die Fällung geschah langsam bei 60 Grad bis Siedetemperatur mit einer 2%igen, frisch bereiteten, alkoholischen o-Oxychinolinlösung, bis eine Gelbfärbung der Flüssigkeit den Endpunkt der Fällung anzeigte. Der Niederschlag wurde durch einen Glasfiltertiegel filtriert und mit viel heißem Wasser gut ausgewaschen. Die Wägung als wasserfreies o-Oxychinolin-zink (trocknen bei 120—130 Grad) erwies sich als besonders geeignet.

I. 0,2075 g entwäss. Salz gaben 0,2454 g o-Oxychinolin-zink.
II. 0,0959 g „ „ „ 0,1137 g „ „
Berechnet für $(C_7H_6ON)Zn(C_7H_5O_2)$ 21,33% Zn.
Gefunden I. 21,87% Zn.
II. 21,92% Zn.

Stickstoffbestimmungen des entwässerten Salzes:

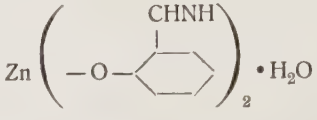
I. 0,1004 g entwässerter Substanz gaben bei 765 mm und 20 Grad 4,85 ccm Stickstoff.

II. 0,1051 g entwässerter Substanz gaben bei 764 mm und 21 Grad 5,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)Zn(C_7H_5O_2)$	4,57%	Stickstoff.
Gefunden	I. 5,67%	„
	II. 5,66%	„

In diesem Salz ist also nur etwa die Hälfte des Aldehydsauerstoffes durch NH ersetzt. Ob hier ein chemisches Individuum vorliegt, oder aber ein Gemisch von stickstoffreier Substanz und Diiminsalz bleibt unbestimmt.

b) Diiminsalz.



1. Versuch. Mit konzentriertem Ammoniak. Die Lösung von 0,6 g Salicylaldehyd in 15 ccm konzentriertem Ammoniak wurde mit der Lösung von 0,5 g Zinkazetat in 10 ccm wässerigem Ammoniak versetzt. Es fiel auch beim Stehen über Nacht nichts aus.

2. Versuch. Durch Fällung in der Hitze. Es wurden dieselben Mengenverhältnisse wie bei der Darstellung des Moniminsalzes angewandt, nur wurden die Lösungen diesmal heiß zusammengegeben. Das gebildete gelbliche Salz wurde auf Ton im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet und dann 4 Stdn. lang auf 130 Grad erhitzt.

0,5857 g exsikkatortrockener Substanz nahmen beim Erwärmen um 0,0330 g ab.

Berechnet für $(C_7H_5ON)_2Zn \cdot H_2O$	5,57% H_2O.
Gefunden	5,63% Abnahme.

0,1215 g entwässerter Substanz gaben bei 754 mm und 15 Grad 8,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_5ON)_2Zn$	9,17% Stickstoff.
Gefunden	8,42% „

3. Versuch. Die heiße Lösung von 0,6 g Salicylaldehyd in 10 ccm 6,3%igem Ammoniak wurde mit der gleichfalls

heißen Lösung von 0,5 g Zinkazetat in 2,5 ccm Wasser gefällt; dann wurde das Gemisch noch 3 Stunden stehen gelassen.

0,1268 g exsikkatortrockener Substanz gaben bei 749 mm und 15 Grad 8,9 ccm Stickstoff.

0,1859 g derselb. Substanz gaben 0,2267 g o-Oxychinolin-zink.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Zn \cdot H_2O$
8,66% N und 20,21% Zn.
Gefunden 8,20% N und 22,55% Zn.

Der Stickstoffgehalt blieb also zu tief; der Zinkgehalt war zu hoch. Die Substanz hatte offenbar Zinkazetat mitgerissen.

Nach der folgenden Methode kristallisiert das gesuchte Salz rein aus.

4. Versuch. Die heiße Lösung von 0,6 g Salicylaldehyd in 10 ccm 25%igem Ammoniak wurde mit der heißen Lösung von 0,5 g Zinkazetat in 2,5 ccm Wasser versetzt; dann wurden weitere 10 ccm Wasser zugegeben und das Ganze stehen gelassen. Beim Abkühlen schied sich das Salicylaldehydimin-zink in gelblichen Kristalldrusen rein aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ im Vakuum getrocknet.

0,1269 g exsikkatortrockener Substanz gaben bei 762 mm und 21,8 Grad 8,95 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Zn \cdot H_2O$ 8,66% Stickstoff.
Gefunden 8,19% „

0,3649 g derselben Substanz nahmen im Toluoltrockenschrank um 0,0209 g ab.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Zn \cdot H_2O$ 5,57% H_2O.
Gefunden 5,73% Abnahme.

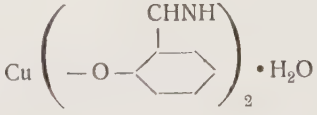
0,1014 g entwäss. Substanz gaben 0,1188 g o-Oxychinolin-Zink.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Zn$ 21,42% Zn.
Gefunden 21,66% Zn.

Für Fällungsversuche erwies sich das Salz als zu schwer löslich, da nicht einmal eine $^1/_{300}$ molare Lösung hergestellt werden konnte.

Das Salicylaldehydimin-Zink ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser, löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, sehr leicht löslich in Pyridin.

4. Kupfersalz.



0,61 g Salicylaldehyd wurden in 8 ccm 6,3% igem Ammoniak und 20 ccm Wasser heiß gelöst. Die abgekühlte Lösung wurde mit der kalten Lösung von 0,63 g Kupfersulfat in 5 ccm Wasser und 5 ccm 6,3% igem Ammoniak versetzt. Es schied sich ein hellgrünes Kupfersalz ab, das sich aus Pyridin umkristallisieren ließ. Die Farbennuance des umkristallisierten Salzes wechselte aber je nach der Darstellung. Analysiert wurde zunächst ein in olivgrünen Nädelchen aus Pyridin kristallisiertes Salz.

0,1077 g über $CaCl_2$ getrockn. Substanz gaben 0,0276 g CuO.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Cu$	20,94% Cu.
Gefunden	20,47% Cu.

Analysen des nicht umkristallisierten auf Ton an der Luft getrockneten Salzes:

0,1478 g lufttrockener Substanz gaben bei 757 mm und 20,6 Grad 8,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Cu \cdot H_2O$	8,71% Stickstoff.
Gefunden	6,96% „

0,1238 g lufttrockener Substanz nahmen im Toluoltrockenschrank um 0,0095 g ab.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Cu \cdot H_2O$	5,60% H_2O.
Gefunden	7,67% Abnahme.

Beim Entwässern trat ein charakteristischer Zersetzungsgeruch auf.

0,1123 g entwässerter Substanz gaben bei 739 mm und 21,5 Grad 6,75 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Cu$	9,23% Stickstoff.
Gefunden	6,76% „

Nach diesen Analysendaten war das Salz nicht rein. Es wurde folgendermaßen zu reinigen versucht: Die Substanz wurde in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit 6,3%igem Ammoniak wieder ausgefällt. Eine Mikrostickstoffbestimmung des so erhaltenen Salzes ergab aber auch nur 7,01% Stickstoff.

Nun wurde statt der heißen Salzsäure kalte zum Lösen des Salzes verwandt; es ergab sich so folgendes Resultat:

0,1094 g auf Ton an der Luft getrockneter Substanz gaben bei 754 mm und 22 Grad 7,75 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Cu \cdot H_2O$	8,71% Stickstoff.
Gefunden	8,13% „

Wurde das Salz nach der in der Literatur (Ettling, A. **35**, S. 265) angegebenen Weise aus Hydrosalicylimid dargestellt, dann war der Stickstoffgehalt ebenfalls zu gering.

0,1126 g lufttrockener Substanz gaben bei 762 mm und 19 Grad 7,75 ccm Stickstoff = 8,07%.

Reines Salicylaldehydimin-Kupfer wurde jedoch erhalten, als bei der oben beschriebenen Darstellungsweise, anstatt in der Kälte, in der Hitze gefällt wurde.

0,1184 g lufttrockener Substanz gaben bei 754,5 mm und 24,4 Grad 9,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Cu \cdot H_2O$	8,71% Stickstoff.
Gefunden	8,75% „

0,1223 g derselben Substanzprobe gaben 0,0304 g CuO.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Cu \cdot H_2O$	19,76% Cu.
Gefunden	19,86% Cu.

Das Salz ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, löslich in Aceton, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, sehr leicht löslich in Pyridin.

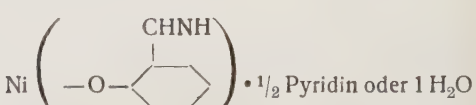
Verhalten gegen Überchlorsäure. Eine Probe des Salzes wurde mit einigen Tropfen 70%iger Überchlorsäure verrieben. Dabei bildete sich eine weiße, kristallinische Substanz.

Sie ist in wenig Wasser leicht löslich; löst man sie in etwas mehr Wasser, so trübt sich die Lösung bald unter Abscheidung von Salicylaldehyd, der am Geruch deutlich zu erkennen ist.

Beim vorsichtigen Erwärmen des Salzes auf dem Platinblech schmilzt es zunächst und explodiert dann mit heftigem Knall. Es enthält also Überchlorsäure.

Äthert man die wässerige Lösung des Perchlorates aus, um den Salicylaldehyd zu entfernen, so zeigt die wässerige Schicht mit Ammoniak keine Blaufärbung. Auch bleibt nach dem Erhitzen auf dem Platinblech kein Kupferoxyd zurück. Das Perchlorat enthält also höchstens Spuren von Kupfer.

5. Nickelsalz.



0,61 g Salicylaldehyd wurden in 8 ccm 6,3% igem Ammoniak und 20 ccm Wasser heiß gelöst. Die abgekühlte Lösung wurde mit der kalten Lösung von 0,45 g Nickelazetat in 10 ccm Wasser und 8 ccm 6,3% igem Ammoniak versetzt. Es schied sich ein gelbbraunes Salz ab, das aus Pyridin umkristallisiert wurde und so schöne rote goldglänzende Nädelchen bildete.

0,1251 g auf Ton an der Luft getrockneter Substanz gaben 0,0278 g NiO.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Ni \cdot \frac{1}{2} C_5H_5N$	17,36% Ni.
Gefunden	17,45% Ni.

0,0961 g derselben Substanz gaben bei 752 mm und 20 Grad 8,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Ni \cdot \frac{1}{2} C_5H_5N$	10,38% Stickstoff.
Gefunden	9,84% „
Eine Mikrobestimmung ergab	9,5% „

0,0714 g derselben Substanz nahmen bei 90 Grad um 0,0082 g ab.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Ni \cdot \frac{1}{2} C_5H_5N$	11,68% C_5H_5N.
Gefunden	11,48% Abnahme.

0,0605 g erhitzter Substanz gaben bei 768 mm und 14 Grad 4,45 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Ni$	9,37% Stickstoff.
Gefunden	8,84% „

Um über die Konstitution des Salzes ganz im klaren zu sein, wurde auch das primäre Fällungsprodukt analysiert. Es nahm im Toluoltrockenschrank in 10 Stunden nur 1,54% an Gewicht ab.

0,1794 g erhitzter Substanz gaben 0,0420 g NiO.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Ni \cdot H_2O$	18,52% Ni.
Gefunden	18,40% Ni.

0,1406 g Substanz gaben bei 759 mm und 16 Grad 10,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_7H_6ON)_2Ni \cdot H_2O$	8,84% Stickstoff.
Gefunden	8,73% „

Das primäre Fällungsprodukt enthält also ein Molekül Wasser, das sich auch im Toluoltrockenschrank nicht entfernen läßt.

Das Salz ist unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Chloroform, Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, sehr leicht löslich in Pyridin.

Verhalten gegen Überchlorsäure. Eine Probe des Nickelsalzes wurde mit einigen Tropfen 70%iger Überchlorsäure verrieben. Es bildete sich eine schmutzigweiße Substanz, die auf Ton etwas heller wurde. Das Perchlorat ist schön kristallisiert und in Äther unlöslich; es zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Salicylaldehyd. Zur Analyse wurde das Salz auf Ton über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet, mit Äther ausgewaschen und nochmals über Chlorcalcium und Natronkalk gestellt.

I.	0,1067 g Substanz gaben	0,0690 g AgCl.
	0,0326 g Substanz gaben	0,0024 g Ni.

Eine zweite Substanzprobe wurde mehrfach mit Äther gewaschen und dann wie oben getrocknet.

II.	0,1301 g Substanz gaben	0,0909 g AgCl.
	0,1810 g Substanz gaben	0,0145 g Ni.

Eine dritte Probe wurde in Schälchen mit absolutem Äther verrieben; dann wurde filtriert und der Rückstand mit absolutem Äther gewaschen.

III. 0,1848 g über Natronkalk und Chlorcalcium getrockneter Substanz gaben 0,1332 g AgCl.

0,1932 g derselben Substanz gaben 0,0166 g Ni.

Die Analysenresultate sind also folgende:

I. { 16,00% Cl, 7,36% Ni, II. { 17,28% Cl, 8,01% Ni, III. { 17,83% Cl. 8,59% Ni.

Nickel verhält sich zu Chlor wie:

I. 1 : 3,61, II. 1 : 3,58, III. 1 : 3,43.

Es liegt also jedesmal die gleiche Substanz vor, die der Formel

$$(C_7H_6ON)_2Ni \cdot 3{,}5\,HClO_4 \cdot 2\,H_2O$$

entspricht.

Berechnet 18,08% Cl und 8,55% Ni.

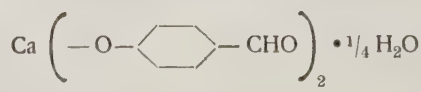
Salze des p-Oxybenzaldehyds.

Ausgangsmaterial.

Technischer p-Oxybenzaldehyd wurde mehrere Male unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bis er fast farblos war.

Darstellung und Eigenschaften der Salze.

1. Calciumsalz.



Zu einer Lösung von 0,61 g p-Oxybenzaldehyd in 4 ccm 6,3%igem Ammoniak wurde die Lösung von 1,1 g kristallisiertem Calciumchlorid in 1 ccm Wasser gegeben. Nach einiger Zeit, rascher beim Reiben mit einem Glasstab, schied sich das Salz in Form von schönen Nädelchen aus, die bald abgesaugt wurden, da nach einigen Stunden Schwärzung der Lösung eintrat.

0,1509 g auf Ton über $CaCl_2$ getrockneter Substanz gaben 0,0295 g CaO.

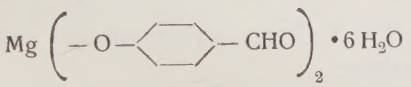
Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca \cdot \frac{1}{4} H_2O$ 13,98% Ca.
Gefunden 13,97% Ca.

0,2148 g derselben Substanz nahmen bei 80—100 Grad um 0,0042 g ab.

Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca \cdot \frac{1}{4} H_2O$ 1,57% H_2O.
Gefunden 1,96% Abnahme.

Das Salz ist unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Ligroin, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol und Pyridin, löslich in Wasser.

2. Magnesiumsalz.



Zu einer Lösung von 0,61 g p-Oxybenzaldehyd in 4 ccm 6,3%igem Ammoniak wurde die Lösung von 1,23 g Magnesiumsulfat in 2 ccm 2n-Ammoniumchloridlösung gegeben. Es schieden sich farblose Kristalle aus, die abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet wurden.

0,1421 g Substanz gaben 0,0160 g MgO.

Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Mg \cdot 6 H_2O$ 6,49% Mg.
Gefunden 6,79% Mg.

Beim Erhitzen in siedendem Toluol ließen sich 5 Moleküle Wasser austreiben.

0,2080 g Substanz nahmen um 0,0498 g ab.

Berechnet für $5 H_2O$ 24,05%.
Gefunden 23,94% Abnahme.

0,1121 g entwässerter Substanz gaben 0,0158 g MgO.

Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Mg \cdot H_2O$ 8,55% Mg.
Gefunden 8,50% Mg.

Eine Stickstoffbestimmung ergab nur 0,58% N.

Das Magnesiumsalz ist unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol und Pyridin, leicht löslich in Wasser.

Reaktionen des Calcium- und Magnesiumsalzes des p-Oxybenzaldehyds.

Vom Calcium- und Magnesiumsalz des p-Oxybenzaldehyds wurden $^1/_{10}$ molare Lösungen hergestellt und diese Lösungen mit $^1/_{10}$ molaren $CaCl_2$- bzw. $MgSO_4$-Lösungen verglichen.

Gleiche Volumina der beiden Calciumsalzlösungen gaben mit gleichen Volumina der Lösungen von NaOH, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2HPO_4 und $(NH_4)_2C_2O_4$ gleich starke Niederschläge.

Ebenso gaben gleiche Volumina der beiden Magnesiumsalzlösungen mit gleichen Volumina der Lösungen von NaOH, NH_4OH und $Na_2HPO_4 + NH_4OH$ gleich starke Niederschläge.

Die p-Oxybenzaldehydsalze zeigen also keinen Komplexcharakter.

3. Versuche zur Darstellung des Ni-, Cu- und Zn-Salzes.

a) Cu. Eine Lösung von 0,61 g p-Oxybenzaldehyd in 3 ccm Alkohol wurde mit der Lösung von 0,63 g Kupfersulfat in 5 ccm Wasser versetzt.

Eine Lösung von 0,61 g p-Oxybenzaldehyd in 8 ccm wässerigem Ammoniak wurde mit einer Lösung von 0,63 g Kupfersulfat in 5 ccm Wasser und 5 ccm wässerigem Ammoniak versetzt.

Eine Lösung von 0,61 g p-Oxybenzaldehyd in 12 ccm 20%igem Alkohol wurde mit einer Lösung von 0,9 g Kupferazetat in 10 ccm Wasser versetzt.

Eine alkoholische Lösung von 0,61 g p-Oxybenzaldehyd wurde $^3/_4$ Stunden lang mit frisch dargestelltem Kupferoxyd gekocht; dann wurde heiß filtriert.

In all diesen Fällen wurde kein Kupfersalz des p-Oxybenzaldehyds erhalten.

b) Ähnliche erfolglose Versuche wurden auch mit Nickel und Zink angestellt.

Versuche zur Darstellung eines Zinksalzes von Benzilmonoxim und α-Benzildioxim.

1. Benzilmonoxim.

Eine Lösung von 0,4 g Benzilmonoxim in 10 ccm Pyridin wurde 1 Stunde lang mit einer Lösung von 0,33 g Zinkazetat in 4 ccm Pyridin gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 80 ccm Alkohol zugegeben. Es schied sich nichts ab. Die Flüssigkeit wurde dann bis zu einem Volumen von etwa 10 ccm eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Es bildete sich ein Syrup, der auch auf Ton nicht fest wurde.

Der Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, daß beim Zusammengeben der Komponenten nicht erwärmt wurde. Das Resultat war wieder negativ.

2. α-Benzildioxim.

1. Versuch. Zu einer Lösung von 0,4 g α-Benzildioxim in 10 ccm Pyridin wurde eine Lösung von 0,3 g Zinkazetat in 5 ccm Pyridin gegeben und dann das Gemisch 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit mit 80 ccm Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich in einer Menge von 0,15 g farblose Kristalle vom F. P. 222—224 Grad aus, die aber beim Glühen auf dem Platinblech einen kaum merkbaren Rückstand hinterließen.

2. Versuch. Die vereinigten Lösungen von 0,3 g α-Benzildioxim in 7 ccm Pyridin und 0,24 g Zinkazetat in 4 ccm Pyridin wurden ohne zu erwärmen mit 50 ccm Alkohol versetzt. Auch diesmal schieden sich Kristalle vom F. P. 222 Grad ab, die keinen Glührückstand hinterließen. (F. P. des α-Benzildioxims 237 Grad).

Lebenslauf.

Ich, Oskar Bauer, bin am 12. Juli 1904 in Holzschwang (B.-A. Neu-Ulm) als Sohn des ev. luth. Pfarrers Nathanael Bauer geboren.

Ich besuchte von Herbst 1913 bis Frühjahr 1922 das humanistische Gymnasium in Kempten i. A. Von S.-S. 1922 bis W.-S. 1924/25 studierte ich in Tübingen, von S.-S. 1925 bis W.-S. 1925/26 in Würzburg und seit S.-S. 1926 in Bonn Chemie. Den ersten Teil des Verbandsexamens bestand ich im Februar 1926 in Würzburg, den zweiten Teil im November 1927 in Bonn. Die mündliche Doktorprüfung war am 27. November 1929.